

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-130183

(43)Date of publication of application : 15.05.2001

(51)Int.Cl.

B42F 7/00
C08L 67/04
// B29C 55/12
B29C 65/02
B29C 69/00
B29K 67:00
B29L 7:00

(21)Application number : 11-316464

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

(22)Date of filing : 08.11.1999

(72)Inventor : TERADA SHIGENORI
TAKAGI JUN

(54) DOCUMENT HOLDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a document holder in which a welded part is sufficiently strong, and the interior of the holder can be easily seen and which is not too hard and can be easily used, and is biodegradable.

SOLUTION: The holder is formed by welding a biaxially stretched film composed principally of a poly-lactic acid polymer and a fatty polyester having a glass transition point T_g of 0° C or lower, the mixing ratio of the poly-lactic acid polymer to the fatty polyester being 100 pts.wt. to 5-30 pts.wt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3421620

[Date of registration] 18.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-130183

(P2001-130183A)

(43)公開日 平成13年5月15日(2001.5.15)

(51)Int.Cl.

B 42 F 7/00
C 08 L 67/04
// B 29 C 55/12
65/02
69/00

識別記号

F I

B 42 F 7/00
C 08 L 67/04
B 29 C 55/12
65/02
69/00

マークト(参考)

Z 2 C 0 1 7
4 F 2 1 0
4 F 2 1 1
4 F 2 1 3
4 J 0 0 2

審査請求 有 請求項の数 5 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-316464

(71)出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者

寺田 滋憲

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂
株式会社長浜工場内

(72)発明者

高木 潤

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三
菱樹脂株式会社内

(74)代理人 100074206

弁理士 鎌田 文二 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 番類ホルダー

(57)【要約】

【課題】 溶着部分の強さが充分であり、中が見えやすく、硬すぎず、使用感がよく、かつ生分解性を有する番類ホルダーを提供することを目的とする。

【解決手段】 ポリ乳酸系重合体とガラス転移点Tgが0°C以下の脂肪族ポリエステルを主成分とし、上記脂肪族ポリエステルの混合量が、上記ポリ乳酸重合体100重量部に対して5~30重量部である2軸延伸シートを、溶着して成形する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸系重合体とガラス転移点Tgが0°C以下の脂肪族ポリエステルを主成分とし、上記脂肪族ポリエステルの混合量が、上記ポリ乳酸重合体100重量部に対して5~30重量部である2軸延伸シートを、溶着して成形した書類ホルダー。

【請求項2】 上記2軸延伸シートは、ヘーズ1~15%、かつ鏡面光沢率90~130%である請求項1に記載の書類ホルダー。

【請求項3】 上記脂肪族ポリエステルが、1,4-ブタンジオール、コハク酸及びアジピン酸を主成分とする共重合体である請求項1又は2に記載の書類ホルダー。

【請求項4】 上記脂肪族ポリエステルの重量平均分子量が15万~25万である請求項1乃至3のいずれかに記載の書類ホルダー。

【請求項5】 上記ポリ乳酸系重合体の重量平均分子量が6万~70万である請求項1乃至4のいずれかに記載の書類ホルダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、書類ホルダーに関し、より詳細には、生分解性を有する書類ホルダーに関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、一般包装用プラスチックを含む従来のプラスチック製品の多くは、使用後すぐに棄却されることが多く、その処理が問題となっている。この一般包装用プラスチックとして代表的なものとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート(PET)等があげられるが、これらの材料は燃焼時の発熱量が多く、燃焼処理中に燃焼炉を傷める恐れがある。さらに現在でも使用量の多いポリ塩化ビニルは、その自己消化性のため燃焼することができない。

【0003】 このような燃却できない材料も含めプラスチック製品は埋め立て処理されることが多いが、その化学的、生物的安定性のためほとんど分解せず残留し、埋立地の寿命を短くする等の問題を起こしている。これに対し、燃焼熱量が低く、土壤中で分解し、かつ安全であるものが望まれ、多くの研究がなされている。

【0004】 その一例として、ポリ乳酸がある。ポリ乳酸は、燃焼熱量はポリエチレンの半分以下、土中・水中で自然に加水分解が進行し、次いで微生物により無害な分解物となる。現在、ポリ乳酸を用いて成型物、具体的にはフィルムやシート、ボトル等の容器等を得る研究がなされている。また、書類ホルダーに関してはポリ乳酸を用いることが検討されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、書類ホルダーは、プラスチックシートを溶着して成形することにより製造されるため、従来のプラスチックを単にポリ

乳酸に置き換えただけでは、溶着部分の強度が不充分であるという問題点を有する。加えて、光沢がありすぎて中が見えにくいという問題や、硬すぎて使用感がよくないという問題があった。

【0006】 そこで、この発明は、溶着部分の強さが充分であり、中が見えやすく、硬すぎず、使用感がよく、かつ生分解性を有する書類ホルダーを提供することを目的とする。

【0007】

10 【課題を解決するための手段】 この発明は、ポリ乳酸系重合体とガラス転移点Tgが0°C以下の脂肪族ポリエステルを主成分とし、上記脂肪族ポリエステルの混合量が、上記ポリ乳酸重合体100重量部に対して5~30重量部である2軸延伸シートを、溶着して成形することにより上記の課題を解決したのである。

【0008】 本発明の好ましい実施態様としては、2軸延伸シートを、ヘーズ1~15%、かつ鏡面光沢率90~130%とすること、脂肪族ポリエステルを、1,4-ブタンジオール、コハク酸及びアジピン酸を主成分と

20 する共重合体とすること、脂肪族ポリエステルの重量平均分子量を15万~25万とすること、又はポリ乳酸系重合体の重量平均分子量を6万~70万とすることがあげられる。

【0009】

【発明の実施の形態】 以下、この発明の実施形態を説明する。

【0010】 この発明にかかる書類ホルダーは、ポリ乳酸系重合体と所定の脂肪族ポリエステルを主成分とした2軸延伸シートを、溶着して成形したものである。

30 【0011】 上記ポリ乳酸系重合体とは、L-乳酸又はD-乳酸あるいはその両方を主成分とする重合体をいう。また、このポリ乳酸系重合体には、上記L-乳酸又はD-乳酸以外に、少量重合成分として他のヒドロキシカルボン酸単位を含んでもよく、また少量の鎖延長剤残基を含んでもよい。

【0012】 上記ポリ乳酸系重合体の重合法としては、縮重合法、開環重合法等公知の方法を採用することができる。例えば、縮重合法では、L-乳酸又はD-乳酸あるいはこれらの混合物を直接脱水縮重合して、任意の組成を持ったポリ乳酸を得ることができる。また、開環重合法(ラクチド法)では、乳酸の環状2量体であるラクチドを、必要に応じて重合調節剤等を用いながら、選ばれた触媒を使用してポリ乳酸を得ることができる。

【0013】 上記ポリ乳酸系重合体の重量平均分子量の好ましい範囲としては、6万~70万であり、より好ましくは8万~40万、特に好ましくは10万~30万である。分子量が6万より小さいと、機械物性や耐熱性等の実用物性がほとんど発現されず、70万より大きいと、溶融粘度が高すぎ成形加工性に劣る。

50 【0014】 上記ポリ乳酸系重合体に含むことのできる

L-乳酸又はD-乳酸以外の少量重合成分としては、乳酸の光学異性体 (L-乳酸に対してはD-乳酸、D-乳酸に対してはL-乳酸)、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ-3、3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類があげられる。

【0015】上記の所定の脂肪族ポリエステルとは、脂肪族(脂環族も含む。以下同じ。)ジカルボン酸成分及び脂肪族ジオール成分を主成分とする重合体であって、ガラス転移点T_gが0°C以下の脂肪族ポリエステルをいう。ガラス転移点T_gが0°Cより高い場合、延伸性が阻害され、無理に延伸すると微小な空孔がフィルム中に無数に発生するなどして、フィルムが白濁する。

【0016】上記所定の脂肪族ポリエステルは、少量共重合として下記の単位を含むことができる。

(a) 3官能基以上のカルボン酸、アルコール又はヒドロキシカルボン酸単位、(b) 非脂肪族ジカルボン酸単位及び/又は非脂肪族ジオール単位、又は、(c) 乳酸及び/又は乳酸以外のヒドロキシカルボン酸単位。また、少量の鎖延長剤残基を含むことができる。

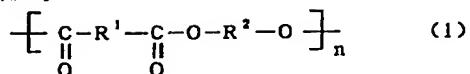
【0017】上記の所定の脂肪族ポリエステルを調整するには、直接法、間接法等公知の方法を採用することができる。例えば、直接法は、脂肪族カルボン酸成分と脂肪族アルコール成分を、これらの成分中に含まれる、あるいは重合中に発生する水分を除去しながら、直接重合して高分子量を得る方法である。間接法は、オリゴマー程度に重合した後、上記ポリ乳酸系重合体の場合と同様、少量の鎖延長剤を使用して高分子量化する間接的な製造方法である。

【0018】上記脂肪族カルボン酸成分としては、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸、又はこれらの無水物や誘導体があげられる。また、脂肪族アルコール成分としては、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族ジオール、又はこれらの誘導体があげられる。いずれも、炭素数2~10のアルキレン基又はシクロアルキレン基を持つ、2官能性化合物を主成分とするものが好ましい。また、これらカルボン酸成分あるいはアルコール成分のいずれも、2種類以上用いても構わない。

【0019】上記所定の脂肪族ポリエステルとして、好ましい脂肪族ポリエステルは、重量平均分子量2万~30万の下記一般式(1)の構造を有するエステルをあげることができる。

【0020】

【化1】



【0021】上記化学式(1)中、R¹及びR²は、炭素数2~10のアルキレン基又はシクロアルキレン基である。nは、重量平均分子量が2万~30万となるのに必要な重合度である。n個のR¹又はR²は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。また、式中には、エステル結合残基に代えて、ウレタン結合残基及び/又はカーボネート結合残基を重量平均分子量の5%まで含有することができる。

【0022】上記所定の脂肪族ポリエステルの重量平均分子量は、小さすぎるとポリマーとしての性質が劣り、特にヒートシール性の向上につながらないばかりか、経時にフィルム表面にブリードする等の不具合を生じさせる。また、大きすぎると溶融粘度が高くなりすぎて、ポリ乳酸との混合性の低下や、ポリ乳酸と同様にフィルムにするときの押出成形性の低下を招く。このような観点から、上記脂肪族ポリエステルの重量平均分子量は、特に15万~25万が好ましい。

【0023】この発明においては、上記所定の脂肪族ポリエステルには、脂肪族ポリエステルとポリ乳酸系重合体とのブロック共重合体を含む。このブロック共重合体には、一部がエステル交換された生成物、少量の鎖延長剤残基を含んだ生成物も含まれる。

【0024】このブロック共重合体は、任意の方法で調整することができる。例えば、ポリ乳酸系重合体又は脂肪族ポリエステルのいずれか一方を別途重合体として準備しておき、この重合体の存在下に他方の構成モノマーを重合させる。通常は、予め準備した脂肪族ポリエステルの存在下でラクチドの重合を行うことにより、ポリ乳酸と脂肪族ポリエステルのブロック共重合体を得ることができる。基本的には、脂肪族ポリエステルを共存させる点が相違するだけで、ラクチド法でポリ乳酸系重合体を調整する場合と同様に重合を行うことができる。このとき、ラクチドの重合が進行すると同時に、ポリ乳酸と脂肪族ポリエステルの間で適度なエステル交換反応が起り、比較的ランダム性が高い共重合体が得られる。

【0025】上記所定の脂肪族ポリエステルの、上記ポリ乳酸系重合体に対する混合比は、上記ポリ乳酸系重合体100重量部に対し、上記所定の脂肪族ポリエステル5~30重量部がよく、10~20が好ましい。上記所定の脂肪族ポリエステルの配合量が5重量部より少ないと、書類ホルダーにしたときのシール部分の耐衝撃性に劣り、製品に衝撃が加わると容易にシール部分が剥離してしまう。また、30重量部より多いと、シートの透明性が損なわれる。

【0026】上記ポリ乳酸系重合体と上記所定の脂肪族ポリエステルの混合は、同一の押出機にそれぞれの原料

を投入して行う。そのまま口金より押出して直接フィルムを作製する方法、あるいはストランド形状に押し出してペレットを作製し、再度押出機にてフィルムを製造する方法がある。いずれも、分解による分子量の低下を考慮しなければならないが、均一に混合させるには後者を選択する方がよい。なお、上記押出機に、上記ポリ乳酸系重合体及び上記所定の脂肪族ポリエステルを投入する場合、それぞれを充分に乾燥し、水分を除去するのが好ましい。これは、加水分解による分子量の低下を抑制するためである。

【0027】上記ポリ乳酸系重合体は、L-乳酸構造とD-乳酸構造の組成比によって融点が変化することや、脂肪族ポリエステルの融点と混合の割合を考慮して、溶融押出温度は、適宜選択される。実際には100～250°Cの温度範囲が通常選ばれる。

【0028】これらの混合物（以下、「ポリ乳酸系組成物」と称する。）には、諸物性を調整する目的で、熱安定剤、光安定剤、光吸収剤、滑剤、可塑剤、無機充填材、着色剤、顔料等を添加することもできる。

【0029】上記ポリ乳酸系組成物を押出成形して得られる単なる押出しシートは、脆く、耐熱性に劣る。これに対し、2軸延伸並びに熱処理することで強度、耐熱性を向上させることができる。これは、2軸延伸及び熱処理することでシート内のポリマーを配向させ、かつ結晶化させることができるので、透明性が低下することなく耐熱性と耐衝撃性を両立させることができるからである。

【0030】2軸延伸シートの製造方法としては、上記ポリ乳酸系組成物をTダイ、Iダイ、丸ダイ等から押し出し、得られたシート状物又は円筒状物を冷却キャストロールや水、圧空等により急冷し非結晶に近い状態で固化させる。次いで、ロール法、テンター法、チューブラー法等により2軸に延伸する方法があげられる。通常、2軸延伸シートの製造においては、縦延伸をロール法で、横延伸をテンター法で行う逐次2軸延伸法、また縦横同時にテンターで延伸する同時2軸延伸法が一般的である。

【0031】延伸条件は下記の条件がよい。すなわち、延伸温度は55～90°Cがよく、好ましくは65～80°Cである。縦延伸倍率は1.5～5倍がよく、好ましくは2～4倍である。横延伸倍率は1.5～5倍がよく、好ましくは2～4倍である。延伸速度は10～100000%/分である。しかし、これらの適正範囲は重合体の組成や、未延伸シートの熱履歴によって異なってくるので、シートの面内配向指数、面配向指数を見ながら適時決められる。

【0032】得られたシートを延伸しただけでは、熱収縮が生じる。このシートの熱収縮を抑制するためには、シートを保持した状態で熱処理することが必要である。

通常、テンター法では、クリップでシートを持った状態で延伸されるので直ちに熱処理できる。熱処理温度は、使用するポリ乳酸系組成物の融点にもよるが、100°C～融点の間で3秒以上熱処理するのがよい。かかる範囲を下回ると、得られた2軸延伸シートの熱収縮率は高くなる。また、熱処理温度を融点以上にすると、熱処理中にシートが融解し、シートの破断を生じさせる。

【0033】この発明にかかる書類ホルダーは、2軸延伸シートを所定の大きさに断裁して、二つ折りにし、折られた辺とは垂直になる二片の内一辺をヒートシールして製造される。ヒートシールとは狭義にはシールしたい部分に直接熱板をあてて2軸延伸シートを融着させることであるが、広義では電熱によるインパルスシールや高周波ウエルダー、超音波シール等も2軸延伸シートに熱を与えて融着させる点から含まれ、使用することができる。

【0034】書類ホルダーの使用される目的は、主として紙からなる書類を挟んで保護することであるが、その紙面にかかれた文字や絵柄が見て取れることが重要な機能である。したがって、適度な透明感があって、光の反射を抑えることが重要となる。このためには、2軸延伸シートのヘーズは1～15%であることが好ましく、より好ましくは1～10%である。ヘーズが小さすぎると実質シートの表面が極めて平滑であることを示しており、滑りの悪いシートとなる。また、大きすぎると光線透過率は高くとも、光の拡散が大きいので結果として透明感がなくなる。ヘーズの測定は、JIS K 7105に記載されている試験方法に基づいて測定される。

【0035】また、2軸延伸シートの鏡面光沢率は90～130%であることが好ましく、より好ましくは100～120%である。鏡面光沢率が小さすぎると得られた書類ホルダーのクリア感が無く、大きすぎると光の反射が大きく、反って中身が透視しづらくなる。鏡面光沢率の測定は、ヘーズと同じくJIS K 7105に記載されている試験方法に基づいて測定する。鏡面光沢率は測定の際の光の入射角及び反射角が60°、45°、20°の3種類があり、この発明では標準である60°を用いて測定する。

【0036】40 【実施例】以下に実施例を示すが、これらによりこの発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例中に示す測定、評価は次に示すような条件で行った。

（1）ヘーズ
JIS K 7105に記載されている試験方法に基づいて測定した。
（2）鏡面光沢率
JIS K 7105に記載されている試験方法に基づいて測定した。なお、入射角・反射角は60°とした。
（3）シール部の耐衝撃性
50 インパルスシール機にてシールして、A4サイズ用の書

類ホルダーを作製した。この書類ホルダーにコピー用紙として使用されている市販の上質紙100枚を挟み、シールした辺を下向きに1mの高さから床面に自然落下させた。1種類の書類ホルダーにつき5枚テストした。このときのシール部分が4枚以上において剥離部分が見られるものを×、1~3枚において剥離部分が見られるものを△、すべて剥離しなかったものを○と表記した。

【0037】(実施例1) カーギル・ダウポリマーズ社製ポリ乳酸(商品名: EcoPLA4040D)100重量に対し、昭和高分子社製ポリブチレンサクシネート(商品名: ビオノーレ#1003)10重量部をそれぞれ乾燥して十分に水分を除去した後、Φ40mm同方向二軸押出機に投入して、約190°Cに設定して溶融混合し、ストランドにして押し出し、冷却しながらベレット状にカットした。このベレットを再度乾燥して、Φ40mm同方向二軸押出機に投入し設定温度200°Cで、シート状に押し出し、回転する冷却ドラムで急冷固化させ、実質的に非晶質のシートを得た。

*

*【0038】得られたシートを温水循環式ロールと接触させつつ赤外線ヒーターで併用して加熱し、周速差ロール間で縦方向に78°Cで2.4倍、次いでこの縦延伸シートをクリップで把持しながらテンターに導き、シート流れの垂直方向に75°C、3.1倍に延伸した後、120°Cで約40秒間熱処理し、厚み約150μmの二軸延伸シートを作製した。得られたシートならびにそのシートからなる書類ホルダーの評価結果を表1に示す。

【0039】(実施例2~4、比較例1~3)表1に記載する原料と配合部数にして、実施例1と同様にして二軸延伸シートを得、書類ホルダーを作製した。表1に評価結果を示す。ちなみに、ビオノーレ#3003は昭和高分子社製のポリブチレンサクシネート/アシペート共重合体であり、バイオポールG300Dはモンサント社製のポリブチレート/パリレート共重合体である。

【0040】

【表1】

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
ポリ乳酸(質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100
脂肪族ポリエステル 種類	ビオノーレ#1003	ビオノーレ#3003	ビオノーレ#3003	ビオノーレ#3003	ビオノーレ#3003	ビオノーレ#3003	ビオノーレ#3003	バイオポールG300D
Tg	-30	-45	-45	-45	-45	-45	-45	10
(質量部)	10	8	25	15	3	40	15	
ヘーズ(%)	13	4	12	7	3	18	21	
鏡面光沢率(%)	97	125	98	115	135	88	87	
耐衝撃性	△	△	○	○	×	○	×	
総合評価	○	○	○	○	×	×	×	

【0041】

※かつて分解性を有する書類ホルダーを得ることができます。

【発明の効果】この発明によれば、溶着部分の強さが充分であり、中が見えやすく、硬すぎず、使用感がよく、※

フロントページの続き

(51) Int.CI.:

B29K 67:00
B29L 7:00

識別記号

F I

B29K 67:00
B29L 7:00

マーク(参考)

F ターム(参考) 2C017 QG00
4F210 AA24A AE10 AH53 QA02
QA03 QC05 QC06 QG01 QG18
4F211 AA24A AE10 AH53 TA01
TC02
4F213 AA24A AE10 AH53 WA10
WB02 WF01
4J002 CF032 CF181